

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10118454 A**

(43) Date of publication of application: **12.05.98**

(51) Int. Cl

B01D 53/94

B01D 53/56

B01J 23/42

B01J 23/44

B01J 23/46

B01J 23/46

B01J 23/50

B01J 23/52

B01J 23/72

B01J 23/75

B01J 23/89

F01N 3/08

F01N 3/10

F01N 3/28

(21) Application number: **08280679**

(22) Date of filing: **23.10.96**

(71) Applicant: **HINO MOTORS LTD**

(72) Inventor: **SHIMODA MASATOSHI
HOSOYA MITSURU**

(54) APPARATUS FOR PURIFYING EXHAUST GAS

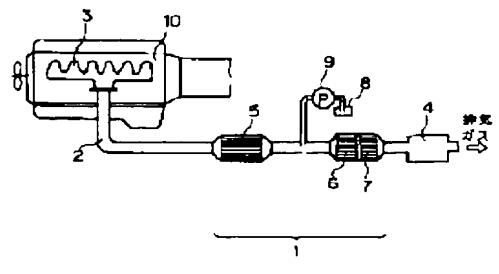
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attempt remarkable reduction of nitrogen oxide contained in exhaust gas over a wide temperature range.

SOLUTION: An apparatus is constituted so that between an exhaust manifold 3 and an exhaust muffler 4 of an exhaust conduit 2, an oxidation catalyst 5 is arranged on the upstream side of the flow of exhaust gas, a reduction catalysts 6, 7 are arranged on the downstream side, and a hydrocarbon reducing agent is supplied from a space between them by a pump 8. In the oxidation

catalyst 5, an active component of platinum or palladium is carried on an alumina carrier. A reduction catalyst is formed in two-stage structure, a reduction catalyst 6 in which at least one kind of active component selected from a group consisting of gold, silver, cobalt, and copper is carried on an alumina carrier are arranged in a preceding stage on the upstream side of the flow of exhausts gas, and a reduction catalyst 7 in which an active component of platinum, rhodium, or indium is carried on an alumina carrier is arranged in a succeeding stage on the downstream side. NO₂, after being converted into NO once, is converted into N₂.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(51) Int.Cl.⁶
 B 0 1 D 53/94
 53/56
 B 0 1 J 23/42
 23/44
 23/46

識別記号

F I
 B 0 1 D 53/36 1 0 1 A
 B 0 1 J 23/42 A
 23/44 A
 23/46 A
 3 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-280679

(22)出願日 平成8年(1996)10月23日

(71)出願人 000005463

日野自動車工業株式会社
東京都日野市日野台3丁目1番地1(72)発明者 下田 正敏
東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野
自動車工業株式会社日野工場内(72)発明者 細谷 満
東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野
自動車工業株式会社日野工場内

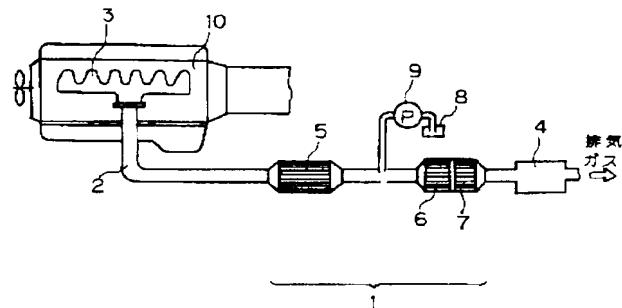
(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【課題】 排気ガスに含まれる窒素酸化物の広い温度域にわたる大幅な低減。

【解決手段】 排気管路2の排気マニホールド3と排気マフラー4との間に、排気ガスの流れに対して、上流側に酸化触媒体5が配設され、下流側に還元触媒体6、7が配設され、その中間から、ポンプ8により圧送されて炭化水素系還元剤が供給される構成の装置1。例えば、酸化触媒体5が白金又はパラジウムからなる活性成分がアルミナ担体に担持されたものであり、還元触媒体が2段構造からなり、排気ガスの流れに対して上流側の前段には金、銀、コバルト及び銅からなる群から選択された1種以上の活性成分がアルミナ担体に担持されてなる還元触媒体6が配設され、下流側の後段には白金、ロジウム又はイリジウムからなる活性成分がアルミナ担体に担持されてなる還元触媒体7が配設される。NOは一旦NO₂に転化された後、N₂に転化される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関からの排ガスを外部に排出する排気管路に配設される排ガス浄化装置であって、排ガスの流れに対して、上流側に酸化触媒体が設けられ、下流側に還元触媒体が設けられ、炭化水素系還元剤の供給手段が、酸化触媒体と還元触媒体との間の位置で排気管路と接続されていることを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項2】 酸化触媒体が白金又はパラジウムからなる活性成分がアルミナ担体に担持されたものであることを特徴とする請求項1に記載の装置。

【請求項3】 還元触媒体がロジウム、イリジウム、金、コバルト及び銅からなる群から選択された1種以上の活性成分がアルミナ担体に担持されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の装置。

【請求項4】 還元触媒体が2段構造からなり、排ガスの流れに対して上流側の前段には金、銀、コバルト及び銅からなる群から選択された1種以上の活性成分がアルミナ担体に担持されてなる還元触媒体が配設され、下流側の後段には白金、ロジウム又はイリジウムから選択された活性成分がアルミナ担体に担持されてなる還元触媒体が配設されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関、特にディーゼルエンジン等からの高濃度の酸素が含まれる排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を低減できる排ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒素酸化物と過剰の空気とを含む排ガス、典型的にはディーゼルエンジンからの排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x) を低減できる触媒としては、従来からセナライド (Cu-ZSM-5) が提案されているが、この触媒は、共存水蒸気や熱により劣化し易いことから耐久性の点で問題があり、実用化には至っていない。現在一般的に使用されている触媒は、金属酸化物、例えば、アルミナ (Al_2O_3) 、シリカ (SiO_2) 、シリコニア (ZrO_2) 等を担体とし、それに活性成分として貴金属の酸性塩を水に溶解してなる浴液、例えば塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の水溶液に担体を浸漬し乾燥し焼成して担持させたものであり、特に白金・アルミナ ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が窒素酸化物の窒素 (N_2) への転化率が高いことから主に使用されている。

【0003】 しかしながら、(ゼオライトも含めて) いずれもの触媒を用いた場合も、触媒の高温活性を利用して窒素酸化物の転化を図ろうとしているため、エンジンの始動時や低速回転時にあるとき、例えば、200°C以下の低温度域では、触媒の高温活性を利用できず、窒素

酸化物の転化性能は極端に低い。従って、触媒の温度が上がるまでは、窒素酸化物は殆ど転化されずそのまま大気中に放出されてしまうという問題がある。

【0004】 従って、これらの触媒を配設してなる排ガス浄化装置では、満足できる排ガス浄化性能が未だ得られていない。

【0005】

【解決しようとする課題】 それ故、本発明は、窒素酸化物と高濃度の酸素を含む排ガス中の窒素酸化物を、広範囲の温度域において効果的に低減できる排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意研究の結果、排ガスを酸化触媒体に接触させた後に、還元触媒体に還元剤の存在下で接触させることにより、酸化触媒の存在下で一酸化窒素 (NO) が二酸化窒素 (NO_2) に転化され、その後、還元触媒の存在下で二酸化窒素が炭化水素系還元剤と高選択的に反応して窒素 (N_2) に転化され、結果として窒素酸化物の低減が大幅に図れることを見いだし、本発明の排ガス浄化装置を提案するに至った。

【0007】 即ち、本発明の内燃機関からの排ガスを外部に排出する排気管路に配設される排ガス浄化装置は、排ガスの流れに対して、上流側に酸化触媒体が設けられ、下流側に還元触媒体が設けられ、炭化水素系還元剤の供給手段が、酸化触媒体と還元触媒体との間の位置で排気管路と接続されていることを特徴とする装置である。ここで、酸化触媒とは窒素酸化物が酸化されるように働く触媒を意味し、還元触媒とは窒素酸化物が還元されるように働く触媒を意味する。

【0008】 好ましくは、酸化触媒体が白金又はパラジウムからなる活性成分がアルミナ担体に担持されたものであり、還元触媒体がロジウム、イリジウム、金、コバルト及び銅からなる群から選択された1種以上の活性成分がアルミナ担体に担持されたものである。

【0009】 還元触媒体の別の好適な態様は、2段構造からなり、排ガスの流れに対して上流側の前段には白金、銀、コバルト及び銅からなる群から選択された1種以上の活性成分がアルミナ担体に担持されてなる還元触媒体が配設され、下流側の後段には白金、ロジウム又はイリジウムから選択された活性成分がアルミナ担体に担持されてなるものである。この場合には、排ガスが前段の触媒体に接触し、次に後段の触媒体に接触することになる。従って、酸化触媒体により酸化されて一旦 NO_2 に転化された窒素酸化物が、還元剤としての炭化水素と混合され、還元触媒上で NO_2 と炭化水素が反応し、 NO_2 は還元されて N_2 となる。 NO_2 は酸化力が強く、活性金属に強く吸着し、そこに炭化水素が吸着することで、 NO_x の還元反応が起こることから、窒素酸化物の低減率が一層上がる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下の本発明の実施の形態を詳述するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

【0011】排気ガス浄化装置の構造

図1及び図2に示すように、排気管路2に、具体的には排気マニホールド3と排気マフラー4との間に、本発明の排気ガス浄化装置1が配設される。図1は、還元触媒体が一段構成からなるものであり、図2は、還元触媒体が2段構成からなるものである。なお、図1と図2では、共通する構成があり、その構成は同じ符号を用いて指している。

【0012】図1に記載の装置では、排気管路2の排気マニホールド3と排気マフラー4との間に、排気ガスの流れに対して、酸化触媒体5と還元触媒体6とからなる排気ガス浄化装置1が配設されている。具体的には、上流側に酸化触媒体5が配設され、下流側に還元触媒体6が配設されている。酸化触媒体5と還元触媒体6とは間隔をおいて配設されており、炭化水素系還元剤の供給手段8が、酸化触媒体5と還元触媒体6との間の位置で排気管路2と接続されてなる。

【0013】図2に記載の装置では、排気管路2の排気マニホールド3と排気マフラー4との間に、排気ガスの流れに対して、酸化触媒体5と還元触媒体6、7とからなる排気ガス浄化装置1が配設されている。具体的には、上流側に酸化触媒体5が配設され、下流側に還元触媒体6、7が配設されている。酸化触媒体5と還元触媒体6とは間隔をおいて配設されており、炭化水素系還元剤の供給手段7が、酸化触媒体5と還元触媒体6、7との間の位置で排気管路2と接続されてなる。

【0014】実際には、還元剤がポンプ9により圧送され、(図示されていないが)調整弁を介して噴射ノズルに適切な流量の還元剤が送られ、噴射ノズルから排気管路2内に還元剤が噴射されて供給されることになろう。なお、酸化触媒体も還元触媒体も、(図示されていないが)ケーシングのような外筒に公知の方法で収容される。内燃機関、例えばエンジン10から出された排気ガスが排気管路2を通過して、外部に排出される間に、排気ガス浄化装置1に、具体的には、上流側から順次触媒体に接触することになる。

【0015】触媒体の構成・製造方法

酸化触媒体は、触媒活性や耐熱性等の観点から、好ましくは白金又はパラジウムからなる活性成分がアルミナ担体に担持されたものである。アルミナ担体としては、γ-アルミナで、BET比表面積が1~500m²/g程度の市販されているものを使用できる。しかしながら、使用できるものは、これらに限定されるものではない。例えば、他にも、活性成分としては、パラジウム、ロジウムが、担体としては、ジルコニア、シリカ、チタニアが利用できよう。還元触媒体は、1段構造からなる場合

には、触媒活性や耐熱性等の観点から、好ましくはロジウム、イリジウム、金、コバルト及び銅からなる群から選択された1種以上の活性成分がアルミナ担体に担持されたものであるが、これに限定されるものではない。例えば、他にも、活性成分としては、白金、銀、ニッケル、鉄が、担体としては、ジルコニア、シリカ、チタニアが利用できよう。なお、担体は、粒子粒径が0.1~5.0μm程度の粉体が好ましい。

【0016】より好適な態様では、還元触媒体は2段構造からなり、排気ガスの流れに対して上流側の前段には金、銀、コバルト及び銅からなる群から選択された1種以上の活性成分がアルミナ担体に担持されてなる還元触媒体が配設され、下流側の後段には白金、ロジウム又はパラジウムからなる活性成分がアルミナ担体に担持されてなる還元触媒体が配設される。

【0017】活性成分は担体に、粉体状担体を、活性成分を含有してなる水溶性化合物、即ち、硝酸塩、塩化物、塩化金属酸、各種錯塩を水に溶解してなる水溶液に浸漬し、引き上げ、乾燥し、1.0~5.0μm程度になるまで粉碎し、そして焼成することにより担持される。化合物としては、例えば、ジニトロジアンミン白金(Pt(NH₃)₂NO₂)₂、硝酸パラジウム(Pd(NO₃)₂)、硝酸ロジウム(Rh(NO₃)₃)、硝酸銀(AgNO₃)、硝酸コバルト(Co₂(NO₃)₂)、硝酸銅(CuNO₃)、塩化ルテニウム(RuCl₃)、塩化コバルト(CoCl₂)、塩化銅(CuCl₂)、塩化ロジウム(Rh(NO₃)₃)、塩化白金酸(H₂PtCl₆)、塩化イリシウム酸(H₂IrCl₆)、塩化金酸(HAuCl₄·nH₂O)が使用できる。なお、担持

は含浸方法に限定されるものではなく、沈着(濃縮)方法、子オル交換方法等種々の公知の方法を用いてなすことができる。また、2種類以上の方を併用することもできる。乾燥は、通常、大気中100~150°Cで2~3時間にわたって行い、焼成は、通常、300~500°Cで3~5時間にわたって行う。焼成雰囲気は、前駆体である化合物の種類により、酸化雰囲気、還元気を利用してたり又は水素流含有窒素ガス等からなる還元雰囲気等から適宜選択する。活性成分の含有率は、通常、0.1~1.0重量%である。なお、1.0重量%は、これを超えてもそれに見合う触媒活性の向上が期待できないことから定めた上限であるから、それを超えててもよい。

【0018】更に、別法として、金属イオン形態で担体に担持させるのではなく、活性金属又は金属酸化物からなる微粒子をバイオレーターを用いて担体に固着させることにより担持させてもよい。

【0019】触媒体の形態は、ハニカム体のようなモノリス型でも、パレットのような型でもよい。モノリス型の場合には、活性成分を担体に担持してなる触媒成分をシリカゲルやアルミナゲル等の無機バイオレーター及び水と混合してスラリーとし、これをコーティング等のよう

なセラミックス又はステンレス鋼のような耐熱耐食性金属からなる立体構造体に被覆することにより形成できる。通常は、重量比で、触媒成分（活性成分+担体）：無機バインダー：水=7.0～9.0：5～3.0：1.00～1.50（重量部）の割合で合わせてスラリーとする。なお、無機バインダーは、2.0重量部までは有機バインダーで代替可能である。得られたスラリーに構造体を浸漬し、引き上げ、大気中1.00～1.50℃で2～3時間にわたって乾燥し、続いて、大気中3.00～5.00℃で3～5時間にわたって焼成することにより、構造体に触媒成分の層が被覆されてなる完成触媒が得られる。構造体への被覆量は、構造体の単位体積当たり2.0～2.00g/L程度が好ましい。又、下に成形する場合には、活性成分を担体に担持してなる触媒成分をシリカゲルやアルミナゲル等の無機バインダー及び水と混練する。通常は、重量比で、触媒成分（活性成分+担体）：無機バインダー：水=7.0～9.0：5～3.0：1.0～1.5の割合で合わせてスラリーとする。なお、無機バインダーは、2.0重量%までは有機バインダーで代替可能である。得られた混練体を粒径が5～10mmのペレットに造粒し、大気中1.00～1.50℃で2～3時間にわたって乾燥し、続いて、大気中3.00～5.00℃で3～5時間にわたって焼成することにより、ペレット状の完成触媒が得られる。

【0020】炭化水素系還元剤

炭化水素系還元剤としては、例をば、気体状のものとして、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、ブチレン等、液体状のものとして、ヘンタノ、ヘキサン、オクタノ、ヘプタノ、ベンゼン、トルエン、キリレン等の單一成分系、ガソリン、灯油、軽油、重油等の石油系のものを使用できる。本発明の装置では、ガソリンや軽油を用いることができる。特にこれらを燃料とする内燃機関からの排気ガスの浄化の場合には別に還元剤を用意する必要がないので有利である。なお、炭化水素は、1種類だけを用いても、2種類以上を併用してもよい。

【0021】

【実施例】

触媒体の作製

実施例1

（酸化触媒体5（Pt/A₁₂O₃）の作製）：塩化白金酸水溶液に粒径が1μmのγ-アルミナ粉体（BET：2.00m²/g、1.00g）を浸漬し、引き上げ、大気中1.50℃で3時間にわたって乾燥し、元の大きさに粉碎して戻した後、大気中5.00℃で5時間にわたって焼成した。この粉体に、アルミナゲルと水とを、重量比で、粉体：アルミナゲル：水=8.0：2.0：1.5で合わせてスラリーとし、得られたスラリーにコーナーライト製ハニカム体を浸漬し、引き上げ、大気中1.50℃で3時間にわたって乾燥した後、続いて、大気中5.00℃で5時間にわたって焼成して、完成触媒体を得た。白金

の担持量は、2g/Lであった。また、ハニカム体への被覆量は、1.50g/Lであった。

【0022】（還元触媒体6（Co/A₁₂O₃）の作製）：硝酸コバルト水溶液に粒径が1μmのγ-アルミナ粉体（BET：2.00m²/g、1.00g）を浸漬し、引き上げ、大気中1.50℃で3時間にわたって乾燥し、粉碎した後、大気中5.00℃で5時間にわたって焼成した。この粉体に、アルミナゲルと水とを、重量比で、粉体：アルミナゲル：水=8.0：2.0：1.5で合わせてスラリーとし、得られたスラリーにコーナーライト製ハニカム体を浸漬し、引き上げ、大気中1.50℃で3時間にわたって乾燥した後、続いて、大気中5.00℃で5時間にわたって焼成して、完成触媒体を得た。コバルトの担持量は、1.8g/Lであった。また、ハニカム体への被覆量は、1.80g/Lであった。

【0023】（還元触媒体7（Cu/A₁₂O₃）の作製）：塩化銅リゴウム酸水溶液に粒径が1μmのγ-アルミナ粉体（BET：2.00m²/g、1.00g）を浸漬し、引き上げ、大気中1.50℃で3時間にわたって乾燥し、粉碎した後、大気中5.00℃で5時間にわたって焼成した。この粉体に、アルミナゲルと水とを、重量比で、粉体：アルミナゲル：水=8.0：2.0：1.5で合わせてスラリーとし、得られたスラリーにコーナーライト製ハニカム体を浸漬し、引き上げ、大気中1.50℃で3時間にわたって乾燥した後、続いて、大気中5.00℃で5時間にわたって焼成して、完成触媒体を得た。銅リゴウムの担持量は、2.1g/Lであった。また、ハニカム体への被覆量は、2.50g/Lであった。

【0024】比較例1（触媒体の作製）

ハニカム状のCu/A₁₂O₃触媒体を実施例1と同様に処理して得た。

【0025】実施例2（触媒体の作製）

酸化触媒体5（Pt/A₁₂O₃）と、還元触媒体6（Co/A₁₂O₃）と、還元触媒体7（Cu/A₁₂O₃）とを、全て、ペレット状に作製した。具体的には、それぞれの対応する活性成分を担持してなる粉体に、アルミナゲルと水とを、重量比で、粉体：アルミナゲル：水=8.0：2.0：1.5で合わせて混練し、ペレットに造粒した以外は、実施例1と同様に処理して完成触媒体を得た。即ち、実施例1と実施例2では、それぞれの触媒体の活性成分の組成は同じである。

【0026】比較例2（触媒体の作製）

ペレット状のCu/A₁₂O₃触媒体を実施例2と同様に処理して得た。

【0027】触媒活性の評価試験

触媒体（厳密には、触媒体を中に収容してなるケーンル）を、実施例1と2の触媒体に関しては図2で示した排気ガス浄化装置に配設し、比較例1と2の触媒体に関しては図1で示した排気ガス浄化装置に配設した。従つ

て、比較例1と2では、排気ガス浄化装置にはCu/A₁₂O₃触媒体のみが配設されたことになる。

【0028】そして、以下の条件下で模擬試験を行った。なお、還元剤はポンプで圧送して排気管路内に射出することにより供給した：

反応ガス

組成：

NO: 1,000 ppm

C₃H₆: 30 ppm

O₂: 10%

SO₂: 20 ppm

H₂O: 4%

N₂: 残り

空間速度 (SV): 20,000 h⁻¹

還元剤

種類： プロピレン (100%)

流量： 20 mL/min

結果は、図3及び図4に示した。即ち、図3は、実施例1の触媒体を配設した場合と比較例1の触媒体を配設した場合の、種々の触媒入口温度 (触媒体5の入口における排気ガスの温度) における窒素酸化物 (NO_x) 低減率 (%) を比較して示した図であり、図4は、実施例2の触媒体を配設した場合と比較例2の触媒体を配設した場合の、種々の触媒入口温度 (触媒体5の入口における排気ガスの温度) における窒素酸化物 (NO_x) 低減率 (%) を比較して示した図である。

(%) を比較して示した図である。実施例の排気ガス浄化装置を使用した場合には、比較例の排気ガス浄化装置を使用した場合に比べて、大幅に窒素酸化物が低減された。

【0029】

【発明の効果】本発明の排気ガス浄化装置を用いれば、排気ガス中に含まれる窒素酸化物を広い温度域にわたって大幅に低減できる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の排気ガス浄化装置の一態様の断面を概略的に示した図である。

【図2】本発明の排気ガス浄化装置の別の態様の断面を概略的に示した図である。

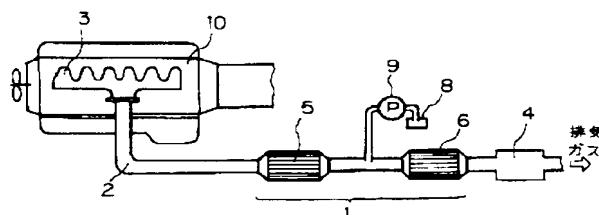
【図3】実施例1の触媒体を配設した場合と比較例1の触媒体を配設した場合の、窒素酸化物 (NO_x) 低減率 (%) を比較して示した図である。

【図4】実施例2の触媒体を配設した場合と比較例2の触媒体を配設した場合の、窒素酸化物 (NO_x) 低減率 (%) を比較して示した図である。

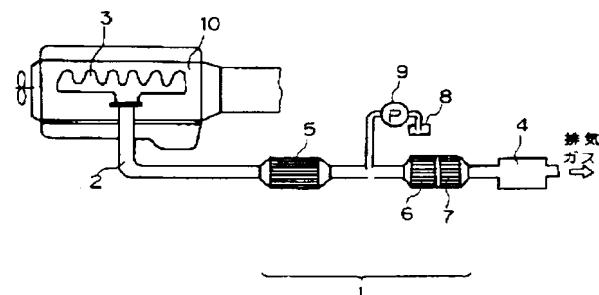
20 【符号の説明】

1: 排気ガス浄化装置、2: 排気管路、3: 排気マニホールド、4: 排気マフラー、5: 酸化触媒体、6: 7: 還元触媒体、8: 炭化水素系還元剤の供給手段、9: オンプ、10: エンジン

【図1】



【図2】



【図3】

